

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000147272 A**

(43) Date of publication of application: 26 . 05 . 00

(51) Int. Cl.

**G02B 6/00**

(21) Application number: **11247593**

(22) Date of filing: **01 . 09 . 99**

(30) Priority: **01 . 09 . 99 JP 10247391**

(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor:  
**OKUMURA ATSUSHI  
UOZU YOSHIHIRO  
FUKUBA YOSHINORI  
KAKE SHINJI  
SUMI TOSHINORI  
SASAKI SHIGEAKI  
ICHIMURA KIYOSHI  
SHIMADA KATSUHIKO  
KAMIMURA YOSHIMI**

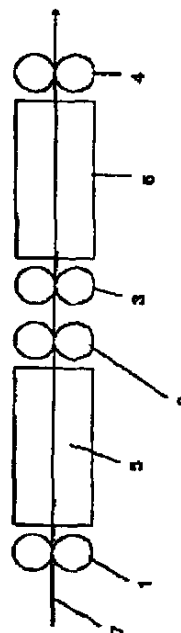
(54) **PLASTIC OPTICAL FIBER, OPTICAL FIBER  
CABLE, OPTICAL FIBER CABLE WITH PLUG,  
AND MANUFACTURE OF OPTICAL FIBER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a plastic optical fiber having high heat resistance and high mechanical intensity.

**SOLUTION:** After a process for heating and drawing an undrawn plastic optical fiber 7 obtained by melt spinning, a process for executing limitation easing processing is executed in a heating atmosphere by setting up the peripheral velocity ratio (circumferential speed of rear rollers 4/circumferential speed of front rollers 3) between the front and rear rollers 3, 4 for the heated and drawn plastic optical fiber to 0.5 to <0.95 is executed. Heat treatment is executed in a specific temperature range.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-147272

(P2000-147272A)

(43)公開日 平成12年5月26日(2000.5.26)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 B 6/00

識別記号

3 6 6

F I

G 0 2 B 6/00

テマコード<sup>\*</sup>(参考)

3 6 6

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平11-247593

(22)出願日 平成11年9月1日(1999.9.1)

(31)優先権主張番号 特願平10-247391

(32)優先日 平成10年9月1日(1998.9.1)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 奥村 淳

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 魚津 吉弘

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ

ン株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

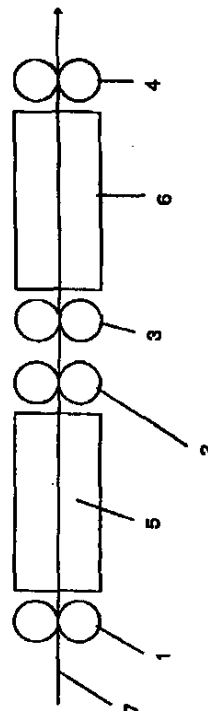
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル、プラグ付き光ファイバケーブル及び光ファイバの製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐熱性に優れ、機械的強度の高いプラスチック光ファイバを提供する。

【解決手段】 溶融紡糸によって得られる未延伸状態のプラスチック光ファイバを加熱延伸する工程後に、加熱延伸後のプラスチック光ファイバの前後のローラーの周速度比(後ローラー周速度/前ローラー周速度)を0.5以上0.95未満として加熱雰囲気中で制限緩和処理を行う工程を行う。また、特定の温度範囲において熱処理を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶融紡糸によって得られる未延伸状態のプラスチック光ファイバを加熱延伸する工程と、加熱延伸後のプラスチック光ファイバの前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度／前ローラー周速度）を 0.5 以上 0.95 未満として加熱雰囲気中で制限緩和処理を行う工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の方法で得られたプラスチック光ファイバを、〔芯材のガラス転移温度＋8℃〕以下の温度で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 3】 芯材層と鞘材層、又は芯材層と鞘材層と保護層を基本構成単位とするプラスチック光ファイバの製造方法において、溶融紡糸によって得られるプラスチック光ファイバを加熱延伸した後、〔芯材のガラス転移温度－30℃〕～〔芯材のガラス転移温度＋8℃〕の温度で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 4】 前記熱処理が定長熱処理である請求項 3 記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 5】 前記熱処理を、芯材が、示差走査熱量計測定において芯材のガラス転移温度に達した直後に 0.1 J/g 以上の吸熱ピークを有するまで行うことを特徴とする請求項 3 又は 4 記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 6】 前記プラスチック光ファイバは、その芯材がメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体からなる請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 7】 芯材層と鞘材層、又は芯材層と鞘材層と保護層を基本構成単位とするプラスチック光ファイバにおいて、芯材が、示差走査熱量計測定においてガラス転移温度に達した直後に 0.1 J/g 以上の吸熱ピークを有することを特徴とするプラスチック光ファイバ。

【請求項 8】 芯材の複屈折率の絶対値が、〔芯材のガラス転位温度＋30℃〕の温度で 10 分間以上加熱処理した後の芯材の複屈折率の絶対値の 2 倍以上であることを特徴とする請求項 7 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 9】 芯材がメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体からなる請求項 7 又は 8 記載のプラスチック光ファイバ。

【請求項 10】 メタクリル酸メチルの単独重合体、あるいはメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体を芯材とし、該芯材よりも屈折率の低い重合体を鞘材として有するプラスチック光ファイバの製造方法であって、該プラスチック光ファイバを、式（1）を満足させる温度で定長でバッチ熱処理を行うことを特徴

とするプラスチック光ファイバの製造方法。

$$T_{gc} - 30 \leq T < T_{gc} \quad (1)$$

T : バッチ熱処理温度（℃）

T<sub>gc</sub> : 芯材のガラス転移温度（℃）

【請求項 11】 90℃乾熱下で 50 時間の熱処理を行ったプラスチック光ファイバの収縮率が 0.5% 以下となるように、式（1）を満足させる温度でバッチ熱処理を行う請求項 10 記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 12】 メタクリル酸メチルの単独重合体、あるいはメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体を芯材とし、該芯材よりも屈折率の低い重合体を鞘材として有するプラスチック光ファイバであって、該光ファイバに対し 90℃乾熱下で 50 時間の熱処理を行った時の該光ファイバの収縮率が 0.5% 以下であり、該芯材の複屈折率の絶対値が、〔芯材のガラス転位温度＋30℃〕の温度で 10 分間以上加熱処理した後の芯材の複屈折率の絶対値の 2 倍以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバ。

【請求項 13】 メタクリル酸メチル単独重合体またはメタクリル酸メチルからなる構造単位を 50 重量% 以上含む共重合体を芯材とし、該芯材のガラス転移温度が鞘材のガラス転移温度よりも高い芯鞘構造を有するプラスチック光ファイバの製造方法であって、溶融紡糸された光ファイバを延伸処理する工程、延伸された光ファイバを、鞘材のガラス転移温度以上芯材のガラス転移温度以下の熱水槽を通過させて熱水処理する工程、該熱水処理温度より 50℃ 以上低い温度で冷却する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 14】 前記冷却工程は、光ファイバを水槽を通過させることにより行う請求項 13 記載のプラスチック光ファイバの製造方法。

【請求項 15】 請求項 7、8 又は 12 記載の光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブル。

【請求項 16】 請求項 15 記載の光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性に優れたプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル、プラグ付き光ファイバケーブル及び光ファイバの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、光ファイバとしては、広い波長領域にわたって優れた光伝送を行うことができる無機ガラス系光学繊維が知られており、幹線系を中心に実用化されているが、この光学繊維は高価で加工性が悪いという欠点がある。そのため、より安価で、大口径化や、端面

加工、取り扱いが容易である等の長所を有するプラスチック光ファイバが開発され、例えばライティング、センサー、通信用としてOAやFA機器間の配線などの分野で実用化されている。

【0003】このプラスチック光ファイバ（以下「POF」という。）は、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリスチレン、或いはアモルファスポリオレフィンのような、屈折率が大きく且つ光の透過性に優れた重合体を芯材とし、これよりも屈折率が小さく、且つ透明な重合体を鞘材とした芯-鞘構造を有する繊維からなる。

【0004】一般に、POFの工業的製造プロセスとしては、複合紡糸ノズルを用いて芯材ポリマーと鞘材ポリマーを同心円状に配置し、熔融複合紡糸することでファイバ状に賦形し、次いで機械的強度の向上を目的として加熱下での延伸処理が行われている。

【0005】POFの芯材のうちポリメタクリル酸メチルは、透明性、耐候性、機械的強度等の力学的性質、耐候性に優れ、高性能POFの芯材として工業的規模で用いられている。

【0006】しかしながら、ポリメタクリル酸メチルのガラス転移温度（以下「T<sub>g</sub>」という。）は約112℃（DSC法、昇温速度：10℃/分）と十分に高いとはいえず、耐熱性が要求される用途への適用が困難である。

【0007】このため、例えば特開昭58-18608号公報では、鞘材の周辺に更に保護層を設けた3層以上の構造を形成して耐熱性を高めることが提案されているが、保護層に用いられる材料の耐熱性を向上させても、使用温度が芯材のT<sub>g</sub>近傍に達すると、芯材自身が熱収縮を起こしてしまうという欠点があった。

【0008】また、特開平4-16905号公報には、ポリカーボネートを芯材とするPOFにおいて、60～100℃で長時間熱処理することにより伝送損失を改善する方法が開示されているが、熱処理温度が芯材のT<sub>g</sub>よりも50℃以上も低く熱処理時間も短いためPOFの耐熱性は向上しない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】そのため、POFの耐熱性等の諸特性改善を目的とし、例えば特開昭62-131206号公報、特開昭63-303304号公報、特開平2-68503号公報、特開平5-11128号公報、特開平6-201270号公報、特開昭62-299912号公報等では、延伸工程後にインライン非接触加熱処理を施すことにより、延伸工程で付与されたPOF軸方向における高分子鎖の配向をできる限り維持し、高温下での収縮を抑制する方法が提案されている。

【0010】しかしながら、この方法では、POFの加熱が不十分であるため、耐熱性を十分に向上させることはできなかった。また、歪みの除去のために非接触加熱

炉の温度を上げると、高分子鎖の配向を維持することができないためPOFの機械的強度の低下を招いたり、POFの径の斑が増加するという問題があった。

【0011】このように従来の方で製造されたPOFは、自動車などのエンジンルーム、あるいは真夏の自動車内などの高温環境下で光通信やセンサーに使用した場合、熱収縮の発生を十分に抑制することができず、熱収縮に起因する光伝送特性の低下や、コネクタ部等において配線トラブルなどが発生し、耐熱性が要求される分野への適用が困難であった。

【0012】そこで、特開平6-347650号公報においては、コア部が示差熱分析したときの吸熱ピークの吸熱量が1.5mJ/mg以上のポリカーボネートからなるPOF、及びコア部がポリカーボネートからなるPOFをポリカーボネートのガラス転位温度より10℃以上低い温度で8時間以上熱処理する方法が開示されている。しかし、このPOFは、分子鎖の配向が十分に付与されていないため、機械的強度が低いものであった。

【0013】そこで本発明の目的は、熱収縮特性に優れ、かつ機械的強度が高いプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル、プラグ付き光ファイバケーブル及び光ファイバの製造方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、熔融紡糸によって得られる未延伸状態のプラスチック光ファイバを加熱延伸する工程と、加熱延伸後のプラスチック光ファイバの前後のローラーの周速度比（後ローラー周速度/前ローラー周速度）を0.5以上0.95未満として加熱雰囲気中で制限緩和処理を行う工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。この発明は、後述の第1の発明に関連する。

【0015】また本発明は、芯材層と鞘材層、又は芯材層と鞘材層と保護層を基本構成単位とするプラスチック光ファイバの製造方法において、熔融紡糸によって得られるプラスチック光ファイバを加熱延伸した後、〔芯材のガラス転移温度-30℃〕～〔芯材のガラス転移温度+8℃〕の温度で熱処理する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。この発明は後述の第2の発明に関連する。

【0016】また本発明は、芯材層と鞘材層、又は芯材層と鞘材層と保護層を基本構成単位とするプラスチック光ファイバにおいて、芯材が、示差走査熱量計測定においてガラス転移温度に達した直後に0.1J/g以上の吸熱ピークを有することを特徴とするプラスチック光ファイバに関する。この発明は後述の第2の発明に関連する。

【0017】また本発明は、メタクリル酸メチルの単重合体、あるいはメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体を芯材とし、該芯材よりも屈折率の低い重合体を鞘材として有するプラスチック光ファイ

10

20

30

40

50

パの製造方法であって、該プラスチック光ファイバを、式(1)を満足させる温度で定長でパッチ熱処理を行うことを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。この発明は後述の第2の発明に関連する。

【0018】  $T_{gc} - 30 \leq T < T_{gc}$  (1)

T : パッチ熱処理温度 (°C)

$T_{gc}$  : 芯材のガラス転移温度 (°C)

【0019】また本発明は、メタクリル酸メチルの単体重合体、あるいはメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体を芯材とし、該芯材よりも屈折率の低い重合体を鞘材として有するプラスチック光ファイバであって、該光ファイバに対し90°C乾熱下で50時間の熱処理を行った時の該光ファイバの収縮率が0.5%以下であり、該芯材の複屈折率の絶対値が、[芯材のガラス転位温度+30°C]の温度で10分間以上加熱処理した後の芯材の複屈折率の絶対値の2倍以上であることを特徴とするプラスチック光ファイバに関する。この発明は後述の第2の発明に関連する。

【0020】また本発明は、メタクリル酸メチル単体重合体またはメタクリル酸メチルからなる構造単位を50重量%以上含む共重合体を芯材とし、該芯材のガラス転移温度が鞘材のガラス転移温度よりも高い芯鞘構造を有するプラスチック光ファイバの製造方法であって、熔融紡糸された光ファイバを延伸処理する工程、延伸された光ファイバを、鞘材のガラス転移温度以上芯材のガラス転移温度以下の熱水槽を通過させて熱水処理する工程、該熱水処理温度より50°C以上低い温度で冷却する工程を有することを特徴とするプラスチック光ファイバの製造方法に関する。この発明は後述の第3の発明に関連する。

【0021】また本発明は、上記の光ファイバの外周部に被覆層が形成されてなるプラスチック光ファイバケーブルに関する。

【0022】また本発明は、上記の光ファイバケーブルの先端にプラグが配置されてなるプラグ付きプラスチック光ファイバケーブルに関する。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0024】本発明者らは前記の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、熔融紡糸により得られた未延伸状態のPOFを加熱延伸した後、加熱雰囲気中で制限緩和処理を行ったPOFは、耐熱性に優れることを見出した(第1の発明)。

【0025】熔融紡糸されたPOFは、その機械的強度を高めるために加熱延伸される。延伸温度は、[芯材の $T_g$ (以下、芯材の $T_g$ を「 $T_{gc}$ 」という)+15]°C~[ $T_{gc}+65$ ]°Cが好ましく、[ $T_{gc}+20$ ]°C~[ $T_{gc}+60$ ]°Cがより好ましい。延伸温度がこのような温度範囲を外れた場合、すなわち[ $T_{gc}+15$ ]°C未

満の場合にはPOFの延伸が困難になり、[ $T_{gc}+65$ ]°Cを超えて大きい場合には延伸したPOFが直ちに緩和しやすくなる。また加熱延伸における延伸倍率は、前後のローラの単位時間の当たりの回転数の比(後ローラ回転数/前ローラ回転数)が1.1~3.0が好ましく、1.5~2.8がより好ましい。このような延伸倍率を外れた場合、すなわち1.1未満では延伸による機械的強度の付与が不十分となる虞があり、3.0を超えて大きい場合は均一な延伸が困難になる。

【0026】しかし、延伸に伴う配向によって内部応力が凍結されているため、POFが加熱されると収縮が生じる。そこで、延伸されたPOFを、前後のローラの周速度比(後ローラ周速度/前ローラ周速度)を0.5以上0.95未満、好ましくは0.7以上0.95未満に設定した加熱雰囲気中で制限緩和を行うことにより、凍結された内部応力の一部を緩和させ、未制限緩和POFと比較して熱収縮温度が高い耐熱性に優れるPOFを得ることができる。

【0027】ここで周速度比が小さいということはPOFを大きく収縮させることになる。収縮を大きくしすぎると、延伸によって付与した機械的強度が低下する虞があること、収縮を大きくするには長時間を要すること、この長時間の間 $T_g$ 以上の高温で加熱されるためにさらに機械的強度が低下する虞があること等の点から周速度比は0.5以上が好ましい。一方、周速度比が0.95以上では本発明による耐熱性の向上効果が十分に発現しない。

【0028】上述の製造方法は、延伸工程と制限緩和工程とを連続プロセスで行ってもよい。また、延伸されたPOFを一旦ボビンなどに巻き取った後、別途加熱雰囲気中で制限緩和してもよい。POFを保持できる治具などを利用してPOF両端を固定し、所定の倍率までPOF両端の距離を短くした後、加熱雰囲気中でパッチ制限緩和する方法も可能である。

【0029】制限緩和を行う際の加熱雰囲気は、POFの損傷を防ぐためには、非接触の熱風を用いた加熱炉、あるいは非接触の加圧水蒸気などを用いた湿熱加熱炉を用いることが好ましい。加熱温度は、 $T_{gc}$ ~[ $T_{gc}+80$ ]°Cが好ましく、[ $T_{gc}+5$ ]~[ $T_{gc}+70$ ]°Cがより好ましく、[ $T_{gc}+10$ ]~[ $T_{gc}+60$ ]°Cがさらに好ましい。特に、芯材がポリメタクリル酸メチルの場合には、115~195°Cが好ましく、120~185°Cがより好ましく、125~175°Cがさらに好ましい。このような温度範囲を外れた場合、すなわち $T_{gc}$ より低い温度で加熱した場合には、所定の長さまで収縮して制限緩和を行うのに長時間を要し、[ $T_{gc}+80$ ]°Cを超えて高い温度で加熱した場合には、所定の長さまで収縮する速度は速いが、延伸によって付与された機械的強度が低下してしまう。

【0030】上述の制限緩和により得られたPOFを、

〔芯材のガラス転移温度+8℃〕以下の温度で熱処理、好ましくは熱処理前と熱処理後でPOFの長さが変わらないようにして定長熱処理することにより、更なる耐熱性の向上が可能である。例えば、ポピン等にPOFの両端を固定して巻き付け定長熱処理を行うことにより、延伸により付与された分子配向の緩和に伴うPOFの機械的強度の低下を防ぐことができる。このような熱処理を行うことにより、後述する第2の発明の物理的エージングが進行したPOFを得ることができる。このように制限緩和により得られたPOFを熱処理すると、短時間でPOFの耐熱性を向上させることができるので、生産性良くPOFを製造することができる。

【0031】この熱処理は、乾熱熱風式、真空加熱式、湿熱加熱式など、公知の方法を用いることができる。熱処理温度は、処理するPOFによって適宜選択されるが、 $[T_{gc}-30] \sim [T_{gc}+8]$ ℃が好ましく、 $[T_{gc}-15]$ ℃ $\sim [T_{gc}+5]$ ℃がより好ましく、 $[T_{gc}-8]$ ℃ $\sim [T_{gc}+3]$ ℃がさらに好ましい。特に、芯材がポリメタクリル酸メチルの場合は、 $85^{\circ}\text{C} \sim [T_{gc}+8]$ ℃が好ましく、 $100^{\circ}\text{C} \sim [T_{gc}+5]$ ℃がより好ましく、 $105^{\circ}\text{C} \sim [T_{gc}+3]$ ℃がさらに好ましい。このような温度範囲より高い温度で熱処理した場合、例えば $T_{gc}$ よりも $10^{\circ}\text{C}$ 以上高い温度で数時間以上の熱処理をおこなうと、温度が高くなるにつれて、また時間が長くなるにつれて、延伸により付与された機械的強度が低下してしまう。このような温度範囲より低い温度で熱処理した場合は、耐熱性の向上効果が十分でない虞がある。

【0032】熱処理の時間は適宜選択されるが、熱処理温度が低い場合は、熱処理の効果が得られるまでに、非常に長い時間、例えば2～3日を要する場合もある。熱処理温度がガラス転移温度近傍のときは、半日でも効果が現れる。

【0033】この熱処理は、ポピン巻きやかせ巻きの状態でバッチ毎に行ってもよく、また連続的に行ってもよいが、加熱を十分に行うためにはバッチ毎に行うことが好ましい。

【0034】POFの耐熱性の指標としては、熱機械測定（以下「TMA」という。）によるものが挙げられる。例えば、昇温下での一定荷重での熱収縮率を測定すると、制限緩和処理を行ったPOF、制限緩和処理と定長熱処理を行ったPOFは、未処理のPOFよりも高温で収縮し、耐熱性に優れることがわかる。

【0035】本発明はまた、芯材層と鞘材層、又は芯材層と鞘材層と保護層を基本構成単位とするPOFにおいて、芯材の $T_g$ 近傍でPOFの熱処理を行うことにより、芯材の物理的エージングを進行させることができる。そして、芯材の物理的エージングが十分に進行したPOFは熱収縮の開始温度が高温側へシフトし、結果として優れた耐熱性を示す（第2の発明）。

【0036】一般に非晶性高分子はその熔融状態から冷却されてガラス転移温度以下に達すると、その冷却速度や圧力に応じて高分子セグメントの凝集状態の粗密度合いが種々異なる状態を取る。このような材料を再び加熱すると、分子運動が活発になり、 $T_g$ 近傍の温度で材料は収縮を開始する。特にPOFの場合、機械的強度を向上させるためその製造過程において、延伸操作を行うのが一般的であるが、延伸により分子は配向する。ところがこのPOFは、 $T_g$ 以上の温度に加温されると、この配向が戻るため、POFが大きく収縮し、実用的に問題があった。

【0037】本発明者らは、この非晶状態の高分子の凝集状態を密にさせることにより、収縮開始温度を高くできることに着目し検討した結果、芯材の $T_g$ 近傍で熱処理を行うことによって下記の物理的エージングの進行を促進し、高分子の凝集状態を密の状態に制御できることを見出した。

【0038】物理的エージングは、例えば、三田 達監訳「高分子大事典」（丸善(株)、平成6年発行）などに記述されている学術用語である。さらに、G. Allen, S. E. B. Petrie著“Physical Structure of the Amorphous State” (MARCELL DEKKER, INC., New York and Basel, 1976年発行)では、物理的エージングは、非平衡なガラス状態が平衡な安定状態へ向かってエンタルピー緩和する現象であり、物理的エージングの進行した材料は示差走査熱量計（以下「DSC」という。）では吸熱ピークが発生し、動的粘弾性の測定においては損失正接（ $\tan \delta$ ）の立ち上がりが鋭くなることなどが述べられている。

【0039】一般に高分子化合物の $T_g$ はDSCで測定され、材料を一定の速度で低温側より加温して行くと $T_g$ の前後において該材料の比熱（即ち熱容量）が変化するため、図3に模式的に示すように、いわゆるベースラインが変化しその変化する温度を測定することにより $T_g$ を決定する。

【0040】また、物理的エージングの進行した材料は、図4に示すように、 $T_g$ に相当するベースラインの変化を示した直後に、すなわち $T_g$ に達した直後に、特異的な吸熱ピークが現れる。すなわち、 $T_g$ に相当するベースラインの変化の後、温度が上昇するにつれて吸熱量が連続的に増加するが、ある温度から吸熱量の増加が減少に転じ、そして吸熱量はある温度を超えると一定量で安定する。吸熱ピークは、 $T_g$ 以降の吸熱量の増加が減少に転じて形成されるピークであり、この吸熱ピークよりも高温側において吸熱量が一定量で安定した際の吸熱量よりも吸熱量が大きい部分をいう。

【0041】本発明者らの検討ではこの吸熱ピークの吸熱量は物理的エージングの進行度合いとともに増加し、

且つ材料の熱収縮温度とも関連あることが解った。なお、吸熱ピークの吸熱量とは、図4の斜線部、すなわち吸熱ピークよりも高温側のベースラインを延長して得られる点線と吸熱ピークを構成するラインとで囲まれる部分の面積として定義される。本発明のPOFは、芯材の吸熱ピークの吸熱量が $0.1\text{ J/g}$ 以上あるので芯材の熱収縮温度が十分に高温側へシフトし、実用的に価値のある耐熱性を有する。この吸熱量は $0.2\text{ J/g}$ 以上であることがより好ましい。吸熱量の上限は特に限定されないが、短い熱処理時間で十分に熱収縮が低いPOFを得るためには $1.5\text{ J/g}$ 以下とすることが好ましい。

【0042】DSCによるTgや吸熱量の測定は昇温速度により微妙に変化するもので、本発明では $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定するものとする。

【0043】また、本願第2の発明に係るPOFは、芯材の複屈折率の絶対値が、 $(T_{gc}+30)^\circ\text{C}$ の温度で10分間以上加熱処理した後の芯材の複屈折率の絶対値の2倍以上であることが好ましい。芯材の複屈折率の絶対値は、延伸により付与された配向が強いほど大きいので、 $(T_{gc}+30)^\circ\text{C}$ の温度で10分間以上加熱処理を行い、配向を緩和した後の芯材の複屈折率の2倍以上の複屈折率を有する芯材を備えたPOFは、延伸により付与された配向が熱処理後も十分に残存しているPOFであり、前述した耐熱性に加えて優れた機械的強度を有している。

【0044】本願第2の発明に係るPOFは、例えば溶融紡糸によって得られたPOFを後述の温度で熱処理することによって得ることができる。溶融紡糸には公知の方法が用いられる。熱処理するPOFは、延伸されたものを用いる。熱処理前にPOFを延伸する場合の延伸方法は公知の方法が用いられる。

【0045】POFの熱処理には、乾熱熱風式、真空加熱式、湿熱加熱式など、公知の方法を用いることができる。Tgc近傍では、この熱処理は、定長、自由長で行うことも可能であり、制限収縮状態などの材料に応力を負荷した状態で行うことも可能である。機械的強度に優れ、芯材の複屈折率の絶対値が、 $(T_{gc}+30)^\circ\text{C}$ の温度で10分間以上加熱処理した後の芯材の複屈折率の絶対値の2倍以上であるPOFを得るためには、熱処理前後のPOF長が変わらないようにPOF両端を固定した状態、例えばポビン巻き等の状態で、定長熱処理を行うことが好ましい。ただし、 $[T_{gc}+8]^\circ\text{C}$ を超えた高い温度、特に $[T_{gc}+10]^\circ\text{C}$ 以上の高い温度で熱処理を行うと、材料が収縮し延伸による配向効果が失われ、物理的エージングの進行による吸熱ピークが消失する虞があるので好ましくない。熱処理温度は、処理するPOFによって適宜選択されるが、 $[T_{gc}-30]^\circ\text{C} \sim [T_{gc}+8]^\circ\text{C}$ の範囲で行うことが必要であり、好ましくは $[T_{gc}-15]^\circ\text{C} \sim [T_{gc}+5]^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $[T_{gc}-8]^\circ\text{C} \sim [T_{gc}+5]^\circ\text{C}$ である。熱処理

温度が低すぎると、POFの熱収縮特性が十分に向上しない虞がある。この温度範囲は、芯材がポリメタクリル酸メチルの場合に最も適合する。

【0046】処理時間は、熱処理温度に応じて適宜選択され、芯材が、示差走査熱量計測定において芯材のガラス転移温度に達した直後に $0.1\text{ J/g}$ 以上、好ましくは $0.2\text{ J/g}$ 以上の吸熱ピークを有するまで行うことが好ましい。熱処理温度が低いと、吸熱ピークが $0.1\text{ J/g}$ 以上とならなかったり、または $0.1\text{ J/g}$ 以上となるまでに非常に長時間、例えば数日を要する場合がある。熱処理温度がTgに近い場合は、約半日で吸熱ピークが観測されることもある。

【0047】また、本願第2の発明においては、メタクリル酸メチルの単独重合体、あるいはメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体を芯材とし、芯材よりも屈折率が低い重合体を鞘材とするPOFを熱処理する場合に、前述したPOFの熱処理として、式

(1)を満足させる温度でバッチ熱処理を行うことにより、熱収縮率が非常に低く、機械的強度に優れたPOFを得ることができ、好ましい。

【0048】バッチ熱処理温度が $[T_{gc}-30]^\circ\text{C}$ 未満の場合、 $0.5\%$ 以下の低熱収縮を実現するためには、バッチ熱処理に比較的長時間を要し、生産性が低下するため、バッチ熱処理温度は $[T_{gc}-30]^\circ\text{C}$ 以上にするのが好ましい。一方、バッチ熱処理温度がTgc以上で高すぎる場合、POF製造時に機械的強度向上の目的で加熱延伸により付与された芯材の分子配向が緩和され機械的強度が低下しやすくなり、またバッチ熱処理中にPOF同志が融着しやすくなり使用が困難となるため、バッチ熱処理温度はTgc未満とすることが好ましい。

【0049】バッチ熱処理を行う時間は、材料、バッチ熱処理温度、POF生産時のPOFの延伸率などに依存するため、適宜調整する必要があるが、100時間以内になるようにバッチ熱処理温度を調整することが好ましい。好ましくは、1~100時間、より好ましくは1~80時間である。

【0050】機械的強度に優れたPOFを得るためには、バッチ熱処理は、定長で行うことが好ましい。

【0051】バッチ熱処理の前に行われるPOFの延伸工程におけるPOFの延伸率は、機械的強度付与のために1.5~3倍とすることが望ましい。

【0052】上記本願第2の発明に係る方法を用いて得られたPOFは、熱収縮率が低く且つ機械的強度に優れており、特に、メタクリル酸メチルの単独重合体、あるいはメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体を芯材とし、該芯材よりも屈折率の低い重合体を鞘材として有するPOFの製造にこの方法を適用すると、このPOFに対し $90^\circ\text{C}$ 乾熱下で50時間の熱処理を行った時の該POFの収縮率を $0.5\%$ 以下とすることができ、より好ましくは $0.3\%$ 以下とすることがで

きる。

【0053】90℃乾熱下で50時間の熱処理を行った時のPOFの収縮率が0.5%以下であれば、夏期の車内などの高温環境下での使用時において、コネクタと光ファイバ端面と間に隙間が生じるなどの不具合を抑えることができ、光の伝送損失を低減することができる。

【0054】本願第1及び第2の発明において、POFの芯材としては、非晶性の透明重合体が好適であり、例えばメタクリル酸メチルの単独重合体または共重合体が好ましい。更に、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 $\epsilon$ -ブチル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル等のメタクリル酸エステルとこれらの共重合可能なモノマーとの共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸エステル系共重合体、あるいはこれらのポリマーの水素原子の全部あるいは一部が重水素原子で置換された重水素化重合体等が使用可能であり、もちろん、その他の透明重合体、透明ブレンド物も使用可能である。

【0055】メタクリル酸メチルの共重合体としては、原料の全単量体量を100重量%として、メタクリル酸メチル70重量%以上と、メタクリル酸メチルと共重合可能な他の単量体30重量%以下との共重合体であることが好ましい。メタクリル酸メチルと共重合可能な他の単量体としては、例えばメタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸-2,2,2-トリフルオロエチル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類、耐熱性向上を目的としてN-シクロヘキシルマレイミド、N-イソプロピルマレイミドなどのマレイミド化合物等の単量体が挙げられる。

【0056】芯材の製造法は、特に制限は無く、公知の重合方法により製造することができるが、異物の混入等の面から連続塊状重合もしくは連続溶液重合法を採用するのが好ましい。

【0057】鞘材としては、公知の材料が使用可能であるが、熱処理時のPOFの取り扱い性を向上させ、POFの径差を低減するため、芯材のT<sub>g</sub>+10℃以下で熔融状態とならないものが好ましい。また、フッ素系メタクリレート単独重合体、フッ素系メタクリレートとメタクリル酸エステル系単量体との共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体等のフッ化ビニリデンを主成分とする共重合体、 $\alpha$ -フルオロメタクリレート系樹脂、及びそれらの混合物等を用いると良好な伝送特性を有するPOFを得ることができ、好ましい。

【0058】本願第1及び第2の発明において、POFの構造としては、公知のものが用いられ、例えば、芯鞘の2層構造のPOF、芯材層が屈折率分布を有するよ

うなグレーデッドインデックス型POF、芯材層あるいは芯材層及び鞘材層が複数種の重合体を多層状に配置した構造を有するPOF、一本のファイバ中に複数の芯鞘構造を有する多芯状のPOF等が挙げられる。これらのPOFの外周に耐溶剤性や耐熱性等の機能を有する保護層を被覆したものとする 것도可能である。保護層としては、公知の材料が使用可能であるが、機械的強度に優れたフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体が好ましく用いられる。

【0059】また、本発明者らは鋭意検討した結果、芯材がメタクリル酸メチル単独重合体又はメタクリル酸メチルと他の共重合可能な単量体との共重合体からなる芯鞘構造を有する光ファイバの製造方法において、熔融紡糸され延伸処理されたファイバに熱水処理を施し、次いで冷却することによって、光ファイバの他の特性を損なうことなく熱収縮特性を大きく改善できることを見出した(第3の発明)。

【0060】芯材として用いられるポリメタクリル酸メチル(メタクリル酸メチル単独重合体)は水に対する親和性が高く、その飽和吸水量は2%程度と汎用樹脂の中では比較的大きいことが知られている。吸水したポリメタクリル酸メチルは可塑化しガラス転移温度が低下するため、同じ温度では非吸水状態に比べて分子鎖の運動性が高くなる。それゆえ、熱水処理においては吸水させた状態で熱処理を行うことになるため、乾熱処理、すなわち非吸水状態での熱処理に比べて同じ処理温度での熱処理効果を高くすることが可能となる。

【0061】本発明における熱水処理の温度は、上記の理由から、高ければ高いほど好ましいが、処理温度を高くするとファイバを処理する際の操作性が低下することから、芯材のガラス転位温度以下で処理し、好ましくは90℃以下で処理する。

【0062】また、本発明における熱水処理の温度は、鞘材のガラス転移温度以上であることが必要である。熱水処理の温度を鞘材のガラス転移温度以上にすると、芯材の収縮応力を芯鞘界面から解放することができる。この熱水処理の温度が鞘材のガラス転移温度未満であると、鞘材の分子鎖の運動性が低くなるため、熱処理により発生する芯材の収縮応力が芯鞘界面に集中、凍結され、その結果、伝送特性等の光学特性や、引張降伏強度や破断強度等の機械的強度の低下を招くことになる。

【0063】また、熱収縮特性が十分に優れたPOFを得るためには、POFの熱水中の滞在時間は長いほど好ましく、5秒以上であることが好ましい。熱水処理は、定長熱処理とすることも緩和熱処理とすることも可能である。

【0064】さらに本発明における冷却工程においては、このような熱水処理によりもたらされた熱処理効果を保持するために、熱水処理後のファイバの冷却を行う。この冷却は、熱水処理温度よりも50℃以上低い温

10

20

30

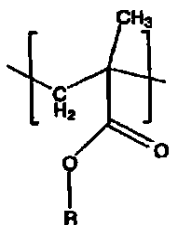
40

50



度で冷却することが好ましい。冷却に際しては、空気や冷水を使用することが可能であるが、冷却効率の高い冷水を使用することが好ましく、冷水中にPOFを3秒以上滞在させることがより好ましい。さらにこの冷却は、ファイバを水槽を通過させて冷却することが好ましい。水槽の温度が高くなると冷却効果が不十分となり、熱水処理により得られた熱処理効果が低下し、熱収縮特性の改善効果が小さくなる虞があるので、水槽の冷水温度は一定に保つことが好ましい。

【0065】上記のごとく本発明においては熱収縮特性の改善に対して芯材の吸湿特性が重要である。芯材の水に対する親和性が低かったり、吸水量が少ないと熱収縮特性の改善効果が小さくなるため、芯材としては、メタクリル酸メチル単独重合体、又はメタクリル酸メチルからなる構造単位が少なくとも50重量%以上、好ましくは90重量%以上含む共重合体であることが好ましい。この共重合体は、原料の全単量体量を100重量%として、メタクリル酸メチル50重量%以上好ましくは90重量%以上と、メタクリル酸メチルと共重合可能な単量\*



(式1)

Rはフッ素原子数が4～21のフッ素化アルキル基

【0069】なお、本願第3の発明に係るPOFは、前記の本願第1及び第2の発明において説明したPOFのうち、少なくとも一種類の芯材、鞘材を構成成分として有していればよく、その断面の屈折率分布は特に限定されることはない。複数種の材料で芯材および鞘材が構成されている場合、熱水処理の温度の設定は、芯材を構成する各素材のなかで最もガラス転移温度の低い成分のガラス転移温度を熱水処理温度の上限とし、鞘材を構成する各素材の中で最もガラス転移温度の高い成分のガラス転移温度を熱水処理温度の下限とすればよい。

【0070】上述の本願第3の発明のPOFの製法により、前記の本願第2の発明に係るPOFを製造することも可能である。

【0071】以上に説明した本発明のPOFは、その外周に被覆層を配置して光ファイバケーブルとして使用することができる。被覆層としては、従来使用されているナイロン12、ポリ塩化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレン共重合体、ポリエチレン、ポリウレタン、ペルブレン等を用いることができる。

【0072】また、光ファイバケーブルの先端にプラグを配置して、プラグ付き光ファイバケーブルとして使用

\* 体とを共重合させて得ることができる。メタクリル酸メチルと共重合させる単量体については特に限定されるものでなく、前記の本願第1及び第2の発明において説明したように、共重合可能な単量体から、必要とされるPOF特性を鑑み適宜選択することができる。

【0066】また、本発明のPOFを構成する鞘材については、先に述べた熱水処理時に生じる芯材の収縮応力を芯鞘界面から解放する必要があるため、そのガラス転移温度が熱水処理温度よりも低い、すなわち芯材のガラス転移温度よりも低いものを用いる。

【0067】本発明におけるPOFの鞘材としては、前記の本願第1及び第2の発明において説明したように公知の材料が使用可能である。特に鞘材として、次式で示されるフッ素原子数が4～21のフッ素化アルキル基を有するフッ素化メタクリレート単位とメタクリル酸メチル単位を含む共重合体を用いると光学的特性および機械強度にも優れたPOFを得ることが可能となる。

【0068】

【化1】

することができる。プラグとしては公知のものが使用可能である。

【0073】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、実施例中で用いた評価方法および製造装置は以下の通りである。図2～図4の横軸および縦軸においては矢印の先端方向がより大きな値を示す。

【0074】〔TMA測定〕測定装置としてセイコーインスツルメンツ(株)製TMA-SSを使用した。測定条件は、昇温速度を5℃/分に設定し、 $1.12 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup>の一定荷重での収縮率を測定した。収縮開始温度は、図2に示すように、収縮開始温度以下のベースラインを高温側に延長した線と、収縮開始温度以上の傾斜が最大になる点で引いた接線との交点とし、これを耐熱性の指標とした。

【0075】〔DSC測定〕セイコーインスツルメンツ(株)製DSC-220を使用した。測定は、昇温速度：10℃/分で行い、異常吸熱ピークのエンタルピー量ΔHを、図4に示すように高温側のベースラインを延長して得られる斜線部の面積から求め、異常吸熱ピークの指

標とした。

【0076】〔動的粘弾性測定〕セイコーインスツルメンツ(株)製DMS200を使用した。測定は、周波数：10Hz、昇温速度：2℃/分で行った。

【0077】〔収縮率〕POFに測定部として60cmの間隔で印を付け、90℃に設定した乾燥器内にこの光ファイバを入れた。この時、POFを乾燥器内に吊し、POFの測定部が乾燥器本体の壁面や棚等の内部材表面に触れないようにした。これは、棚や壁面等の内部材表面にPOFが接触すると温度等の環境が変化し、正確な収縮率が求められないからである。50時間後、測定部の長さ(cm)を測定し、下記式により計算した。

【0078】POF収縮率(%) =  $(60 - (50 \text{ 時間後の測定部長さ})) / 60 \times 100$

【0079】〔伝送損失〕25m-5mのカットバック法により入射NA=0.1における波長650nmの伝送損失を測定した。

【0080】〔引張降伏強さ、引張降伏伸度、破断強度〕試料長100mmのPOFに対して、引張速度100mm/分の条件でS-S試験を行い、降伏点の応力(引張降伏強さ)及び伸度(引張降伏伸度)並びに破断点の強度(破断強度)を測定した。

【0081】〔繰り返し屈曲破断回数〕試料となるPOFの外周部にポリエチレンからなる被覆層を形成し、直径2.2mmのPOFケーブルを作製した。このPOFケーブルをそれぞれ端面の半径が15mmであり水平に配列された2本の円筒で挟持し、POFケーブルの円筒よりも下側の端部に500gの重りを取り付け、POFケーブルが円筒状物側面に沿うようにPOFケーブルの他端を移動させ、POFケーブルを両円筒状物側に90度ずつ合計180度、毎分30回屈曲させ、POFケーブルが破断するまでの屈曲回数を測定した。

【0082】〔ガラス転位温度(Tg)〕セイコーインスツルメンツ社製DSC-220を使用した。サンプルを、昇温速度10℃/分で200℃まで昇温し10分間保持して溶融させた後、100℃/分で0℃まで急冷し、再度昇温速度10℃/分で昇温を行い、このときの発熱および吸熱挙動からガラス転位温度を求めた。

【0083】〔複屈折率〕鞘層および保護層を除去した後、室温24℃で偏光顕微鏡(ニコン製、偏光顕微鏡OPTIPHOTI-POL)にてセナルモン型コンペンセーターを用いて、芯材の複屈折率を測定した。なお、鞘層または保護層にフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体を使用している場合は、POFを27℃のジメチルスルフォキシドに約10秒間浸漬した後、鞘層または保護層を除去した。

【0084】〔製造装置〕本発明で用いられる製造装置の一例を図1に示す。同図において、1、2、3、4はそれぞれニップローラであり、7で示されるPOFを一定速度で送り出したり引き取る機能を有する。5、6

は、それぞれ加熱炉で、熱風あるいは加圧水蒸気を用いてPOFが加熱される。POFは、ローラ1とローラ2の周速度を変えて延伸され、次いで、ローラ3とローラ4のローラ間で制限緩和処理が行われる。その場合、ローラ4の周速度はローラ3のそれよりも低く設定される。この製造装置は、延伸装置と制限緩和処理装置からなり、実施例中においてはこれらのいずれか一方のみを用いる場合がある。

#### 【0085】比較例1

芯材としては、連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを用いた。鞘材としては、メタクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロメチル51重量部、メタクリル酸-1, 1, 2, 2, -テトラヒドロパーフルオロデシル30重量部、メタクリル酸メチル18重量部およびメタクリル酸1重量部からなる共重合体を用いた。保護層の材料としては、フッ化ビニリデン71重量部とテトラフルオロエチレン29重量部との共重合体を用いた。これらの重合体を230℃の複合紡糸ノズルに供給し、溶融紡糸法にて、芯-鞘-保護層からなる未延伸POFを作製した。得られた未延伸POFを、140℃の熱風を導入した非接触加熱炉5およびロール1とロール2からなる延伸装置で、単位時間あたりのロール回転数比(ロール2回転数/ロール1回転数)=2.7に設定してPOFを延伸し、直径1000μm、鞘厚5μm、保護層厚10μmの芯-鞘-保護層から成るPOFを得た。

【0086】得られたPOFの芯材のTgは、112℃(DSC法、昇温速度：10℃/分)であった。このPOFについてTMA測定を行って収縮開始温度を決定した。結果を表1に示す。

#### 【0087】比較例2

比較例1によって得られた延伸POFを、引き続き、170℃の熱風を導入した非接触加熱炉6及びロール3とロール4からなる熱処理装置で、回転数比(ロール4回転数/ロール3回転数)=1に設定してPOFの定長熱処理を行った。

【0088】得られたPOFについてTMA測定を行って収縮開始温度を決定した。結果を表1に示す。

#### 【0089】比較例3、4

定長熱処理の熱風温度を130℃(比較例3)、150℃(比較例4)とした以外は比較例2と同様にPOFの定長熱処理を行った。結果を表1に示す。

#### 【0090】実施例1

比較例1によって得られた延伸POFを、引き続き、130℃の熱風を導入した非接触加熱炉6及びロール3とロール4からなる制限緩和装置で、回転数比(ロール4回転数/ロール3回転数)=0.93に設定してPOFの制限緩和処理を行った。

【0091】得られたPOFについてTMA測定を行って収縮開始温度を決定した。結果を表1に示す。制限緩

和を行っていないPOFよりも収縮開始温度が高く、耐熱性に優れたPOFを得ることができた。

#### 【0092】実施例2

制限緩和装置の非接触加熱炉の熱風温度を150℃に設定した以外は実施例1と同様にして、芯-鞘-保護層から成るPOFを得た。

【0093】得られたPOFについてTMA測定を行って収縮開始温度を決定した。結果を表1に示す。制限緩和を行っていないPOFよりも収縮開始温度が高く、耐熱性に優れたPOFを得ることができた。

#### 【0094】実施例3

実施例1で得られたPOFをボビン巻きの状態とし、定長で100℃、17時間でバッチ熱処理した。

【0095】得られたPOFについてTMA測定を行って収縮開始温度を決定した。結果を表1に示す。実施例1のPOFよりも収縮開始温度が高く、耐熱性に優れたPOFを得ることができた。

#### 【0096】実施例4

実施例2で得られたPOFをボビン巻きの状態とし、定長で100℃、17時間でバッチ熱処理した。

【0097】得られたPOFについてTMA測定を行って収縮開始温度を決定した。結果を表1に示す。実施例2のPOFよりも収縮開始温度が高く、耐熱性に優れたPOFを得ることができた。

#### 【0098】実施例5～6、比較例5

芯材として連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチル、鞘材としてメタクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロメチル51重量部、メタクリル酸-1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロデシル30重量部、メタクリル酸メチル18重量部およびメタクリル酸1重量部からなる共重合体を230℃の複合紡糸ノズルに供給し、未延伸のPOFを熔融紡糸法にて得た。図1に示すロール1、ロール2及び非接触加熱炉5からなる延伸装置を用い、非接触加熱炉を140℃に設定し、回転数比(ロール2回転数/ロール1回転数)=2.0に設定して未延伸POFを延伸し、直径1000μm、鞘厚10μmの芯-鞘からなるPOFを得た。

【0099】得られたPOFの芯材のT<sub>g</sub>は、112℃(DSC法、昇温速度:10℃/分)であった。

【0100】このPOFをボビン巻き状態とし、市販の乾燥乾燥器を用いてそれぞれ100℃(実施例5)及び110℃(実施例6)で17時間の定長熱処理を行った。

【0101】熱処理後のPOF及び熱処理を行わないPOF(比較例5)についてDSC測定およびTMA測定\*

＊を行った。結果を表2に示す。

【0102】熱処理を行ったPOFは、異常吸熱ピークが観測され、異常吸熱ピークのないPOFよりも収縮開始温度が高く、耐熱性に優れたPOFであった。

#### 【0103】実施例7～9、比較例6

ロール回転数比を(ロール2回転数/ロール1回転数)=2.0に設定して未延伸POFを延伸した点を除いて比較例1と同様にして、芯-鞘-保護層からなるPOFを得た。

10 【0104】得られたPOFの芯材のT<sub>g</sub>は、112℃(DSC法、昇温速度:10℃/分)であった。

【0105】このPOFをボビン巻きの状態とし、市販の乾燥乾燥器を用いてそれぞれ100℃(実施例7)、110℃(実施例8)及び115℃(実施例9)で17時間の定長熱処理を行った。

【0106】熱処理後のPOF及び熱処理を行わないPOF(比較例6)について、DSC測定、TMA測定および動的粘弾性測定を行った。結果を表3及び図5に示す。

20 【0107】なお、このPOFの保護層は結晶性のため、DSC測定では、保護層の融点での吸熱ピークが物理的エージングによる異常吸熱ピークと重なるため、(熱処理POFの吸熱ピークのΔH)-(未熱処理のPOFで観測される吸熱ピークのΔH)=物理的エージングに伴う異常吸熱ピークのΔH、とした。

【0108】熱処理を行ったPOFは、異常吸熱ピークが観測され、異常吸熱ピークのないPOFよりも収縮開始温度が高く、耐熱性に優れたPOFであった。さらに、熱処理を行ったPOFは、動的粘弾性(図5)のtanδの立ち上がりがシャープであり、収縮開始温度が高く、耐熱性に優れたPOFであった。

#### 【0109】

#### 【表1】

表1

	熱収縮開始温度(℃)
比較例1	97
比較例2	97
比較例3	97
比較例4	97
実施例1	100
実施例2	101
実施例3	103
実施例4	106

#### 【0110】

#### 【表2】

表 2

	熱処理条件	異常吸熱ピークの $\Delta H(J/g)$	熱収縮開始温度 (°C)
比較例5	熱処理なし	—	95
実施例5	100°C-17時間	0.2	100
実施例6	110°C-17時間	0.3	101

【0111】

【表3】

表 3

	熱処理条件	異常吸熱ピークの $\Delta H(J/g)$	熱収縮開始温度 (°C)
比較例6	熱処理なし	—	99.3
実施例7	100°C-17時間	0.2	101.4
実施例8	110°C-17時間	1.0	106.0
実施例9	115°C-17時間	1.3	108.4

【0112】実施例10

芯材としては連続塊状重合により得られたポリメタクリル酸メチルを、鞘材としてはメタクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロエチル50重量%、メタクリル酸-1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロデシルメタクリレート30重量%、メタクリル酸メチル20重量%からなる共重合体を、保護材としての低屈折率重合体として

はフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの共重合体（共重合比80/20モル%）を用いた。

【0113】これらの重合体を230°Cの複合紡糸ノズルに供給し、中心から芯/鞘/保護層と配置された未延伸POFを熔融紡糸法にて得た。

【0114】この後、この未延伸のPOFを140°Cの熱風加熱炉に導入し、熱風加熱炉前後に配したニップローラーを使って、長さ方向に2倍に延伸しPOFを得た。得られたPOFの直径は1mm、鞘層の厚みは5 $\mu$ m、保護層の厚みは10 $\mu$ m、芯材のT<sub>g</sub>は112°Cであ

【0115】引き続き、得られたPOFを熱風乾燥機に

入れ、95°C（=T<sub>g</sub>-17°C）で65時間バッチ熱処理を行った。バッチ熱処理後のPOFの収縮率は0.10%、伝送損失は130dB/km、引張降伏強さは98.2MPaであった。

【0116】実施例11

バッチ熱処理温度を85°C（=T<sub>g</sub>-27°C）とした以外は、実施例10と同様の方法で行った。得られたPOFの収縮率は0.39%、伝送損失は129dB/km、引張降伏強さは98.4MPaであった。

【0117】実施例12

バッチ熱処理温度を105°C（=T<sub>g</sub>-7°C）とした以外は、実施例10と同様の方法で行った。得られたPOFの収縮率は0.08%以下、伝送損失は133dB/km、引張降伏強さは97.6MPaであった。

【0118】実施例13

鞘材としての低屈折率重合体をフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンの共重合体（共重合比80/20モル%）とし、保護層を形成しなかった以外は実施例10

と同様の方法で行った。得られたPOFの収縮率は0.

13%、伝送損失は135dB/km、引張降伏強さは97.5MPaであった。

【0119】比較例7

バッチ熱処理を行わない以外は実施例10と同様の方法で行った。得られたPOFの収縮率は1.06%、伝送損失は128dB/km、引張降伏強さは98.4MPaであった。

【0120】比較例8

バッチ熱処理の代わりに、熱風加熱炉による延伸工程の後にインライン非接触熱処理のための加熱炉を準備し、150°Cにて処理を行った以外は、実施例10と同様の方法で行った。得られたPOFの収縮率は0.71%、伝送損失は130dB/km、引張降伏強さは85.6MPaであった。

【0121】比較例9

バッチ熱処理温度を70°C（=T<sub>g</sub>-42°C）とした以外は、実施例10と同様の方法で行った。得られたPOFの収縮率は0.69%となり、バッチ熱処理時間を200時間まで延長しても収縮率は0.6%までしか下がらなかった。

【0122】実施例10～13及び比較例7～9の結果から、本発明によれば、熱安定性、特に熱収縮性の小さい、高温下での寸法安定性に優れ且つ機械的強度に優れたプラスチック光ファイバが得られることがわかる。

【0123】実施例14

芯材としてポリメタクリル酸メチル、鞘材としてメタクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロエチル50重量部、メタクリル酸-1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロデシル30重量部、メタクリル酸メチル20重量部からなる共重合体を複合紡糸ノズルに供給し、230°Cにて熔融紡糸して未延伸POFを得た。

【0124】紡糸した未延伸POFを160°Cの熱風炉中にて繊維軸方向に2倍に延伸処理を施し、巻き取り速度30m/分で巻き取った。

【0125】このPOFをレーザー外径機を用いて測定した結果、POFの平均径は1004 $\mu$ m、糸径の変動

幅は±16μmであった。また、このPOFに使用した芯材および鞘材のガラス転移温度は、それぞれ112℃、71℃であった。

【0126】次に、このPOFを巻き出して、85℃の熱水水槽中を滞在時間30秒で通過させて熱水処理を施し、次いで30℃の水槽中を滞在時間60秒で通過させ、再び巻き取った。

【0127】このPOFの伝送損失は132dB/kmであり、POFの平均径および糸径の変動幅は処理前と比べて変化がなかった。

【0128】また、このPOFについて、収縮率、引張降伏強度、破断強度、繰り返し屈曲破断回数を測定し \*

表4

	芯材		鞘材		処理条件	ファイバ径		伝送損失	熱収縮率	機械的強度		繰り返し屈曲破断回数
	素材	Tg	素材	Tg		平均径	径変動			引張降伏強度	破断強度	
実施例14	PMMA	112℃	3FM/17FM/MMA共重合体 50/30/20wt%	71℃	85℃熱水30秒→ 30℃水槽60秒	1004μm	±16μm	132dB/km	0.35%	81.2MPa	124.3MPa	18000回
実施例15	PMMA	112℃	4FM/17FM/MMA共重合体 40/40/20wt%	55℃	85℃熱水30秒→ 30℃水槽60秒	997μm	±18μm	130dB/km	0.35%	89.0MPa	121.9MPa	18000回
実施例16	PMMA	112℃	8FM/MMA共重合体 50/50wt%	58℃	85℃熱水30秒→ 30℃水槽60秒	1001μm	±20μm	133dB/km	0.36%	88.2MPa	122.5MPa	17000回
比較例10	PMMA	112℃	3FM/17FM/MMA共重合体 50/30/20wt%	71℃	160℃30秒乾燥	1011μm	±26μm	131dB/km	0.67%	77.4MPa	96.1MPa	14500回

PMMA: ポリメタクリル酸メチル  
3FM: メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル  
4FM: メタクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル  
8FM: メタクリル酸2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル  
17FM: メタクリル酸1, 1, 2, 2-テトラヒドロパーフルオロデシル  
MMA: メタクリル酸メチル

【0132】実施例14～16及び比較例10の結果から、本発明によれば、熱収縮特性に優れ、同時に伝送特性等の光学特性、引張降伏強度や破断強度等の機械的強度にも優れた光ファイバを生産性よく製造することが可能となる。

【0133】実施例17～21、比較例11、12 実施例1、3、7、10、14及び比較例1、7により得られたPOFの外周にポリエチレンを被覆し、長さ10m、直径2.2mmのPOFケーブルを得た。このPOFケーブルの端面部分で被覆をストリップし、POFの端面を研磨した後、F05コネクタ(JIS C5974)に挿入した。次いで、研磨したPOF端面とコネクタ端面が揃うように、コネクタのかしめ金具を締め付け、プラグ付き光ファイバケーブルを作製した。

【0134】このプラグ付き光ファイバケーブルを80℃、100時間乾熱下で処理し、コネクタ端面でのファイバ素線の突き出し、引き込み状態を観察した。結果を表5に示す。なお、端面からの突き出し/引き込み状態は、端面を「0」とし、突き出し方向および引き込み方向を「-」とし、状態の変化量をmm単位で示す。

【0135】この結果から、本発明によれば、POFのコネクタからの突き出し、引き込みがほとんど見られず、耐熱性良好なプラグ付き光ファイバケーブルが得られることがわかる。

※

\* た。結果を表4に示す。

【0129】実施例15及び16

鞘材を表4に示す他の共重合体に代えた以外は実施例14と同様にして光ファイバを作製し、実施例14と同様な各種の評価を行った。その結果を表4に示す。

【0130】比較例10

延伸後の処理条件を表4に示すように変更した以外は実施例14と同様にして光ファイバを作製した。この光ファイバについて実施例14と同様に各種の評価を行った。その結果を表4に併せて示す。

【0131】

【表4】

※ 【0136】

【表5】

表5

	使用したPOF素線	POF素線の突き出し/引き込み状態
実施例17	実施例1のPOF素線	0～-1
実施例18	実施例3のPOF素線	0～-1
実施例19	実施例7のPOF素線	0
実施例20	実施例10のPOF素線	0
実施例21	実施例14のPOF素線	0～-1
比較例11	比較例1のPOF素線	-3
比較例12	比較例7のPOF素線	-2～-3

【0137】実施例22

比較例6のPOFをボビンに巻き取った状態で90℃の乾熱乾燥器に入れ、65時間熱処理を行った(実施例22)。

【0138】得られたPOFの芯材の複屈折率の絶対値、このPOFを150℃で20分間加熱した後の芯材の複屈折率の絶対値、吸熱ピークのΔH、熱収縮率、機械的強度を、比較例1及び比較例6のPOFについて同様な測定を行った結果と併せて表6に示す。この結果から、実施例22のPOFは機械的強度と耐熱性を兼ね備えたPOFであることがわかる。

【0139】

【表6】

表 6

	POF芯材の 複屈折率の絶対値	150℃20分の 加熱後の POF芯材の 複屈折率の絶対値	吸熱ピーク の $\Delta H$ (J/g)	熱収縮率 (%)	機械的強度	
					引張降伏強さ (MPa)	引張降伏伸度 (%)
比較例1	$0.20 \times 10^{-4}$	$0.19 \times 10^{-4}$	無し	0.02	降伏点無し	降伏点無し
比較例6	$2.64 \times 10^{-4}$	$0.37 \times 10^{-4}$	無し	0.96	88.3	6.2
実施例22	$2.59 \times 10^{-4}$	$0.35 \times 10^{-4}$	0.3	0.09	96.1	6.4

## 【0140】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように本発明によれば、熱収縮特性に優れ、機械的強度が高いプラスチック光ファイバ、光ファイバケーブル、プラグ付き光ファイバケーブル及び光ファイバの製造方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる製造装置の概略構成図である。

【図2】プラスチック光ファイバの熱収縮温度を決定する方法の説明図である。

【図3】芯材の $T_g$ 付近のDSCチャートの模式図である。

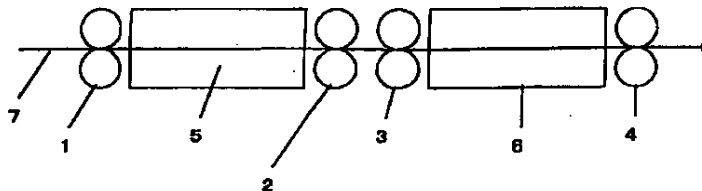
\*【図4】芯材の $T_g$ 付近のDSCチャートの模式図であり、物理的エージングが進行した材料に見られる吸熱ピークを説明するための図である。

【図5】プラスチック光ファイバの動的粘弾性の測定結果を示す図である。

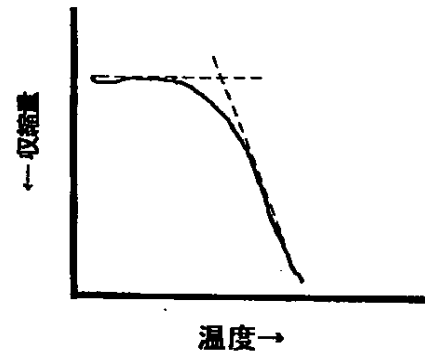
## 【符号の説明】

- 1 ローラ
- 2 ローラ
- 3 ローラ
- 4 ローラ
- 5 加熱炉
- 6 加熱炉
- \* 7 プラスチック光ファイバ

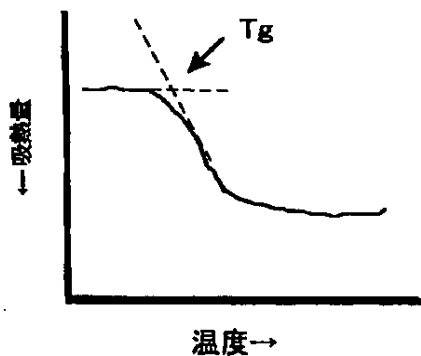
【図1】



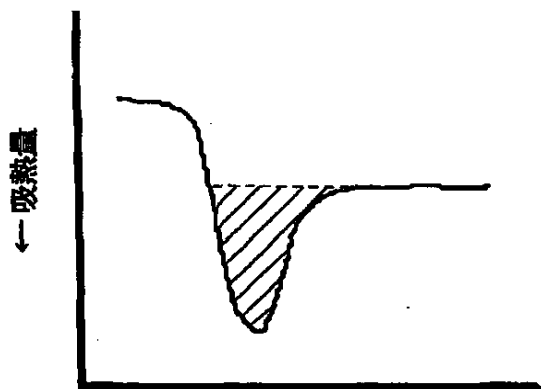
【図2】



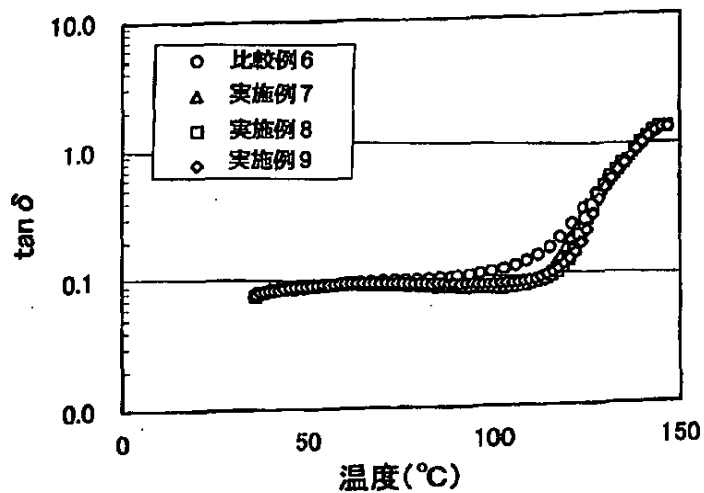
【図3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 福場 芳則  
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
 ン株式会社中央技術研究所内  
 (72)発明者 掛 伸二  
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
 ン株式会社中央技術研究所内  
 (72)発明者 隅 敏則  
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
 ン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 佐々木 茂明  
 富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン  
 株式会社富山事業所内  
 (72)発明者 市村 清  
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
 ン株式会社中央技術研究所内  
 (72)発明者 島田 勝彦  
 富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン  
 株式会社富山事業所内  
 (72)発明者 上村 芳美  
 富山県富山市海岸通3番地 三菱レイヨン  
 株式会社富山事業所内